

WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/31985

A01N 43/40 // (A01N 43/40, 43:54)

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

1. Juli 1999 (01.07.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/08228

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Dezember 1998

(15.12.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 56 387.2

18. Dezember 1997 (18.12.97)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, D-76829 Landau (DE). EICKEN, Karl [DE/DE]; Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim (DE). HAMPEL, Manfred [DE/DE]; Im Biengarten 15, D-67435 Neustadt (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: FUNGICIDE MIXTURES BASED ON PYRIDINE AMIDES AND FENARIMOL

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON PYRIDINAMIDEN UND FENARIMOL

(57) Abstract

The invention relates to fungicide mixtures containing, as active components, a) an amide compound of formula (I) A-CO-NR¹R², wherein A represents an aryl group or an aromatic or non-aromatic, 5or 6-structured heterocyclic compound having 1 to 3

heteroatoms selected from O, N, S; whereby the aryl group or the heterocyclic compound can optionally comprise 1, 2 or 3 substituents selected independently of one another from alkyl, halogen, CHF2, CF3, alkoxyl, haloalkoxyl, alkylthio, alkyl sulfinyl and alkyl sulfonyl; R1 represents a hydrogen atom; R2 represents a phenyl group or cycloalkyl group optionally containing 1, 2 or 3 substituents selected independently of one another from alkyl, alkenyl, alkoxyl, alkenyloxyl, alkynyloxyl, cycloalkyl, cycloalkyl, cycloalkyl, cycloalkyloxyl, cycloalkenyloxyl, phenyl and halogen, whereby the aliphatic and cycloaliphatic radicals can be partially or completely halogenated and/or the cycloaliphatic radicals can be substituted by 1 to 3 alkyl groups, whereby the phenyl group can contain 1 to 5 halogen atoms and/or 1 to 3 substituents selected independently of one another from alkyl, haloalkyl, alkoxyl, haloxyl, alkylthio and haloalkylthio, and whereby the amidic phenyl group is optionally condensed with a saturated 5-structured ring which is optionally substituted by one or more alkyl groups and/or can comprise a heteroatom selected from O and S, and b) (+)-(2-chlorphenyl)(4-chlorphenyl)(pyrimidine-5-yl)methanol (a). The active components are provided in a synergistically effective quantity.

(57) Zusammenfassung

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten a) eine Amidverbindung der Formel (I) A-CO-NR¹R², worin A für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nicht-aromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter O, N und S, steht; wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF₂, CF₃, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl; R¹ für ein Wasserstoffatom steht; R² für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkinyloxy, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl und Halogen, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 bis 3 Alkylgruppen substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische Phenylgruppe gegebenenfalls mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert ist, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter O und S, aufweisen kann, und b) (±)-(2-Chlorphenyl)(4-chlorphenyl)(pyrimidin-5-yl)methanol (a) in einer synergistisch wirksamen Menge.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
	AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
	AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
	AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
	AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
	BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
	BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
	BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
	BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
	BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
	BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
	BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
ŀ	BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
	CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
	CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
l	CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
ı	CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
ı	Cl	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
ì	CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
ı	CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
l	CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
ı	CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
ı	DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
ı	DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
	EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
ı								

WO 99/31985 1 PCT/EP98/08228

FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON PYRIDINAMIDEN UND FENARIMOL

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Anwendung derartiger Mischungen.

10

Die WO 97/08952 beschreibt Mischungen aus Amidverbindungen der Formel I

 $A-CO-NR^{1}R^{2} \tag{I}$

15

worin

- für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nicht-aromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter 0, N und S,
- 20 steht;
 wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1,
 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF2, CF3, Alkoxy,
 Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl;
- 25 R1 für ein Wasserstoffatom steht;
 - R² für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkiny-
- loxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl und Halogen, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 bis 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die Phenyl-
- gruppe 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische Phenylgruppe mit einem gesättigten, 5-gliedrigen Ring kondensiert sein
- kann, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter O, und S, aufweisen kann, und dem als Akarizid bekannten Wirkstoff Fenazaquin.
- 45 (±)-(2-Chlorphenyl) (4-chlorphenyl) (pyrimidin-5-yl)methanol (common name: Fenarimol), dessen Herstellung und seine Wirkung gegen Schadpilze sind aus der Literatur (GB-A 1,218,623) bekannt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere für bestimmte Indikationen zur Verfügung zu stellen.

- 5 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit einer Mischung gelöst wird, welche als Wirkstoffe Amidverbindungen der eingangs definierten Formel I und als weitere fungizid wirksame Komponente Fenarimol enthält.
- 10 Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten Mehltaupilzen in Gemüse und Reben besonders geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht Halogen für Fluor, 15 Chlor, Brom und Jod und insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkyl-gruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_1 - C_{12} -Alkyl- und insbesondere C_1 - C_6 -Alkylgruppen. Bei-

- 20 spiele für Alkylgruppen sind Alkyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpen-
- 25 tyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl,
 n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propyl30 butyl, Octyl, Decyl, Dodecyl.

Halogenalkyl steht für eine wie oben definierte Alkylgruppe, die mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, teilweise oder vollständig halogeniert ist. Vorzugsweise 35 sind 1 bis 3 Halogenatome vorhanden, wobei die Difluormethan/- oder die Trifluormethylgruppe besonders bevorzugt ist.

Die obigen Ausführungen zur Alkylgruppe und Halogenalkylgruppe gelten in entsprechender Weise für die Alkyl- und Halogenalkyl40 gruppe in Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl.

Die Alkenylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder ver-

45 zweigte C₃-C₁₂-Alkenylgruppen und insbesondere C₃-C₆-Alkenylgruppen pen. Beispiele für Alkenylgruppen sind 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl,

3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 5 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,1-Dime-10 thyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-me-15 thyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl.

Die Alkenylgruppe kann mit einem oder mehreren Halogenatomen, 20 insbesondere Fluor und Chlor, partiell oder vollständig halogeniert sein. Vorzugsweise weist sie 1 bis 3 Halogenatome auf.

Die Alkinylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte Alkinylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige und verzweigte C₃-C₁₂-Alkinylgruppen und insbesondere C₃-C₆-Alkinylgruppen. Beispiele für Alkinylgruppen sind 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl.

Die obigen Ausführungen zur Alkenylgruppe und deren Halogensubstituenten sowie zur Alkinylgruppe gelten in entsprechender Weise für Alkenyloxy und Alkinyloxy.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C_3 - C_6 -Cycloalkylgruppe, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkylreste als Substituenten 45 auf.

Cycloalkenyl steht vorzugsweise für eine C_4 - C_6 -Cycloalkenylgruppe, wie Cyclobutenyl, Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl. Wenn die Cycloalkenylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkylreste als Substituenten auf.

5

Bei einer Cycloalkoxygruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C_5 - C_6 -Cycloalkoxygruppe, wie Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy. Wenn die Cycloalkoxygruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkylreste als Substituenten auf.

10

Bei der Cycloalkenyloxygruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C_5 - C_6 -Cycloalkenyloxygruppe, wie Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy. Wenn die Cycloalkenyloxygruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkylreste als Substituenten auf.

15

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl.

Wenn A für eine Phenylgruppe steht, so kann diese einen, zwei oder drei der oben erwähnten Substituenten in beliebiger Position 20 aufweisen. Vorzugsweise sind diese Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt unter Alkyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Halogen, insbesondere Chlor, Brom und Jod. Besonders bevorzugt weist die Phenylgruppe einen Substituenten in 2-Position auf.

25

Wenn A für einen 5-gliedrigen Heterocyclus steht, handelt es sich insbesondere um einen Furyl-, Thiazolyl-, Pyrazolyl-, Imidazolyl-, Oxazolyl-, Thienyl-, Triazolyl- oder Thiadiazolyl-rest oder um die entsprechenden Dihydro- oder Tetrahydroderivate davon. Ein Thiazolyl- oder Pyrazolylrest ist bevorzugt.

Wenn A für einen 6-gliedrigen Heterocyclus steht, handelt es sich dabei insbesondere um einen Pyridylrest oder einen Rest der Formel:

35



40

worin einer der Reste X und Y für O, S oder NR⁹ steht, wobei R⁹ für H oder Alkyl steht und der andere der Reste X und Y für CH₂, 45 S, SO, SO₂ oder NR⁹ steht. Die gestrichelte Linie bedeutet, daß gegebenenfalls eine Doppelbindung vorhanden sein kann.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem 6-gliedrigen aromatischen Heterocyclus um einen Pyridylrest, insbesondere einen 3-Pyridylrest, oder um einen Rest der Formel

5

10

(A3)

worin X für CH2, S, SO oder SO2 steht.

15

Die erwähnten heterocyclischen Reste können gegebenenfalls 1, 2 oder 3 der oben genannten Substituenten aufweisen, wobei diese Substituenten vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl oder Trifluormethyl.

20

Besonders bevorzugt steht A für einen Rest der Formeln:

25

(A1)

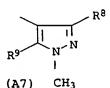


(A2)

30



(A5)



35

worin R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, insbesondere Methyl, Halogen, insbesondere Chlor, CHF₂ oder CF₃ stehen.

40

Der Rest R^1 in der Formel I steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom.

Der Rest R^2 in der Formel I steht vorzugsweise für einen Phenyl-45 rest. Vorzugsweise weist R^2 mindestens einen Substituenten auf, der insbesondere bevorzugt in 2-Stellung vorhanden ist. Vorzugsweise ist der Substituent (oder sind die Substituenten) ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Halogen oder Phenyl.

Die Substituenten des Restes R² können ihrerseits wieder substituiert sein. Die aliphatischen oder cycloaliphatischen Substituenten können dabei partiell oder vollständig halogeniert, insbesondere fluoriert oder chloriert, sein. Vorzugsweise weisen sie 1, 2 oder 3 Fluor- oder Chloratome auf. Wenn der Substituent des Restes R² eine Phenylgruppe ist, so kann diese vorzugsweise mit 1 bis 3 Halogenatomen, insbesondere Chloratomen, und/oder mit einem Rest substituiert sein, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Alkyl und Alkoxy. Besonders bevorzugt ist die Phenylgruppe mit einem Halogenatom in p-Position substituiert, d.h. der besonders bevorzugte Substituent des Restes R² ist ein p-halogensubstituierter 15 ter Phenylrest. Der Rest R² kann auch mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert sein, wobei dieser Ring seinerseits 1 bis 3 Alkylsubstituenten aufweisen kann.

 R^2 steht dann beispielsweise für Indanyl, Thiaindanyl und Oxainda-20 nyl. Bevorzugt sind Indanyl und 2-Oxaindanyl, die insbesondere über die 4-Stellung an das Stickstoffatom gebunden sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, wo25 rin A die folgenden Bedeutungen besitzt:
Phenyl, Pyridyl, Dihydropyranyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydrooxathiinyloxid, Dihydrooxathiinyldioxid, Furyl, Thiazolyl, Pyrazolyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl und Trifluormethyl.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht A für:
Pyridin-3-yl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Halogen, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert ist;
Phenyl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod substituiert ist;

2-Methyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

40

2-Methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl oder das 4-Oxid oder 4,4-Dioxid davon;

2-Methyl-furan-3-yl, das gegebenenfalls in 4- und/oder 5-Stellung 45 durch Methyl substituiert ist;

Thiazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

5 Thiazol-4-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

1-Methylpyrazol-4-yl, das gegebenenfalls in 3- und/oder 5-Stel10 lung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist; oder

Oxazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl oder Chlor substituiert ist.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, worin R² für eine Phenylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert ist durch 1, 2 oder 3 der oben genannten 20 Substituenten.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, worin R² für eine Phenylgruppe steht, die in 2-Stellung 25 einen der folgenden Substituenten aufweist:

C₃-C₆-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkenyl, C₅-C₆-Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, wobei diese Gruppen durch 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein können,

- 30 Phenyl, das durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Al-kylthio und C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, substituiert ist,
- 35 Indanyl oder Oxaindanyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 $C_1-C_4-Alkylgruppen$ substituiert ist.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der 40 Formel Ia,

$$\begin{array}{c} \text{A-CO-NH} \\ \\ \text{R}^{10} \end{array}$$

10 worin

A für

20

(A1)

(A2)

(A3)

20

$$R^{5}$$

(A4)

 R^{7}

(A5)

 R^{7}

(A6)

 R^{7}

(A6)

 R^{9}

(A7)

(A8)

35

steht;

X für Methylen, Schwefel, Sulfinyl oder Sulfonyl (SO₂) steht,

R3 für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder

40 Jod steht,

R4 für Trifluormethyl oder Chlor steht,

R5 für Wasserstoff oder Methyl steht,

R6 für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

R7 für Wasserstoff, Methyl oder Chlor steht,

45 R8 für Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

 R^9 für Wasserstoff, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

 R^{10} für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthic oder Halogen steht.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die 5 Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel Ib

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & \text{CO-NH} \\
\hline
 & R^4 & R^{11}
\end{array}$$

worin

10

15 R^4 für Halogen steht und R^{11} für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist.

Brauchbare Amidverbindungen der Formel I sind in der EP-A-545 099 und 589 301, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen 20 wird, genannt.

Die Herstellung der Amidverbindungen der Formel I ist beispielsweise aus der EP-A-545 099 oder 589 301 bekannt oder kann nach analogen Verfahren erfolgen.

Um die synergistische Wirkung zu entfalten, genügt bereits ein geringer Anteil an Amidverbindung der Formel I. Vorzugsweise setzt werden Amidverbindung und Fenarimol in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10 30 eingesetzt.

Die Verbindungen I sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte 35 zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure,
Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure,
Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure,
Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoff-

atomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste

wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie 5 Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

10 Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die 15 Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe ge-20 gen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbin25 dungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt,
zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites
Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der
Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher
30 auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden
40 pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an
Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an
Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula
necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten
an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuk45 kerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera
(Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,

Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Bekämpfung von echten Mehltaupilzen in Gemüse- und Rebenkulturen 10 sowie in Zierpflanzen einsetzbar.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Aus-15 wirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 20 kg/ha, insbesondere 0,5 bis 3,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha.

25

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,01 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 2,0 kg/ha.

30 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, er35 folgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen
I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch
Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden
vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem
Auflaufen der Pflanzen.

40

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen,

45 Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden.

Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

- 5 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmit-
- 10 tel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Was-
- 15 ser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.
 - Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether-
- 25 Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Heptaund Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der
- 30 Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder
 Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether,
 Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen-
- 35 alkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.
- Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemein-40 sames Vermahlen der Verbindungen I oder II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogen-45 granulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

- 10 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.
- Die Anwendung der Verbindungen I oder II, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:

- eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10
 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
- II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von
 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol
 Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen
 der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirk40 stoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40
 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;

- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Anwendungsbeispiel

30

5

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion 35 in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen 40 Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100/\beta$$

45

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandel-5 ten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden 10 nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds <u>15</u>, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel: $E = x + y - x \cdot y/100$

E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Anwendungsbeispiel 1 - Kurative Wirksamkeit gegen Puccinia recondita an Weizen (Weizenbraunrost)

25

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte
"Kanzler" wurden mit Sporen des Braunrostes (Puccinia recondita)
bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer
mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22°C gestellt.
Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche
drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden
am nächsten Tag mit einer wäßrigen Wirkstoffaufbereitung, die aus
einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon
und 27 % Emulgiermittel angesetzt worden war, tropfnaß besprüht.
Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen
im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis
70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das
Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

Als Verbindungen der Formel I wurden folgende Komponenten eingesetzt:

5
$$\begin{array}{c} CO - NH \\ C1 \\ \hline \\ N \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CO - NH \\ \hline \\ C1 \\ \hline \\ C1 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} I.1 \\ \hline \\ I.2 \\ \hline \end{array}$$

Die Ergebnisse sind den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

20 Tabelle 1

15

	Bsp.	Wirkstoff (Gehalt in ppm)	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
25	1V	Kontrolle unbehan- delt	0 (100 % Befall)	0
	2V	Verbindung I.1	200 100 50	0 0 0
30	3V	Verbindung I.2	100 50	30 0
	4V	Verbindung II	20 10	20 10

35

Tabelle 2

5	Bsp.	erfindungsgemäße Mischungen (Gehalt in ppm)	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
	5	200 ppm I.1 + 20 ppm II	40	20
10	6	100 ppm I.1 + 10 ppm II	20	0
	7	100 ppm I.1 + 20 ppm II	50	20
15	8	50 ppm I.1 + 10 ppm II	20	0
	9	100 ppm I.2 + 20 ppm II	97	44
20	10	50 ppm I.2 + 10 ppm II	90	0

^{*)} berechnet nach der Colby-Formel

30

35

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad

Patentansprüche

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

a) eine Amidverbindung der Formel I

A-CO-NR¹R²

I

10 worin

A für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nichtaromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter 0, N und S, steht;

wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF₂, CF₃, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl;

20 R¹ für ein Wasserstoffatom steht;

und

- für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebe- \mathbb{R}^2 nenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl und Halo-25 gen, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/ oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 bis 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die Phenylgruppe 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituen-30 ten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische Phenylgruppe gegebenenfalls mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert ist, der gegebenenfalls durch 35 eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter O und S, aufweisen kann,
- 40 b) (\pm) (2-Chlorphenyl) (4-chlorphenyl) (pyrimidin-5-yl) methanol

in einer synergistisch wirksamen Menge.

10 2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest A für eine der folgenden Gruppen steht:

Phenyl, Pyridyl, Dihydropyranyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydrooxathiinyloxid, Dihydrooxathiinyldioxid, Furyl, Thiazolyl,

- Pyrazolyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl und Trifluormethyl.
- 20 3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest A für eine der folgenden Gruppen steht:

Pyridin-3-yl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Halogen, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert ist;

Phenyl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod substituiert ist;

30 2-Methyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

2-Methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl oder das 4-0xid oder 4,4-Dioxid davon;

2-Methyl-furan-3-yl, das gegebenenfalls in 4- und/oder 5-Stellung durch Methyl substituiert ist;

Thiazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

Thiazol-4-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

40

25

1-Methylpyrazol-4-yl, das gegebenenfalls in 3- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist; oder

- 5 Oxazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl oder Chlor substituiert ist.
- Fungizide Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche eine Verbindung der Formel I enthält, worin R² für eine Phenylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert ist durch 1, 2 oder 3 der in Anspruch 1 genannten Substituenten.
- 5. Fungizide Mischung nach Anspruch 4, wobei R² für eine Phenylgruppe steht, die in 2-Stellung einen der folgenden Substituenten aufweist:

 C_3 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkenyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, wobei diese Gruppen durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein können,

Phenyl, das durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio und C₁-C₄-Halogenalkylthio, substituiert ist,

oder wobei R^2 für Indanyl oder Oxaindanyl steht, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert ist.

 Fungizide Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, welche eine Amidverbindung der nachfolgenden Formel Ia enthält:

30

35

40 worin

A für

5

(A1)

(A2)

(A3)

10

$$R^5$$

(A4)

(A5)

 R^7

(A5)

 R^7

(A6)

 R^7

(A6)

 R^8

(A7)

(A8)

steht;

25

X für Methylen, Schwefel, Sulfinyl oder Sulfonyl (SO₂) steht,

 R^3 für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod steht,

30 R4 für Trifluormethyl oder Chlor steht,

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

 R^6 für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

R7 für Wasserstoff, Methyl oder Chlor steht,

35 R8 für Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

R9 für Wasserstoff, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl
oder Chlor steht,

 R^{10} für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio oder Halogen steht.

40

7. Fungizide Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, welche als Amidverbindung eine Verbindung der nachfolgenden Formel Ib enthält:

worin

5

30

R4 für Halogen steht und

10 R11 für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist.

8. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, welche als Amidverbindung eine Verbindung der nachfolgenden Formeln enthält:

o N H

Fungizide Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil die Amidverbindung I in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil Fenarimol in einem festen oder flüssigen Träger enthält.

10. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen, Böden, Flächen oder Räume mit einer fungiziden Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt, wobei die Anwendung der Wirkstoffe Amidverbindung I und Fenarimol gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander erfolgen kann.

In ational Application No PCT/EP 98/08228

		1 101721	98/08228
a. classii IPC-6	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/40,43:54)		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	ition and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification ${\sf A01N}$	on symbols)	
Documentar	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the fla	elds searched
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data base	se and, where practical, search terms	s used)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
		· •	
X	DE 28 52 121 A (SIPCAM) 7 June 19 see claims 1,2,5 see page 7, paragraph 1 - page 8		1-4,9,10
	paragraph 1 see page 8, paragraph 4 - page 9 paragraph 1 see page 11, paragraph 1	,	·
	see page 11, paragraph 1 - page 1 paragraph 2 see page 22, paragraph 2	17,	
X	DE 32 42 646 A (ICI PLC) 9 June see page 5, paragraph 1 see page 8, paragraph 2 see page 9, line 16	1983	1-4,9,10
	see page 11, line 1 - line 6 see page 19, paragraph 1 see page 20, paragraph 2	,	
		-/ - -	
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	Y Patent family members are	a listed in annex.
"A" docum cons "E" earlier filling "L" docum which chati "O" docum other	categories of cited documents: nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance or document but published on or after the international date nent which may throw doubts on priority claim(s) or his cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or r means	"T" later document published after to or priority date and not in confidence of the	ict with the application but the or theory underlying the e; the ctaimed invention cannot be considered to the document is taken alone e; the ctaimed invention e an inventive step when the e or more other such docu-
	nent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	"&" document member of the same	patent family
	e actual completion of the international search 22 April 1999	Date of mailing of the internation $06/05/1999$	onal search report
riame and	d mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Lamers, W	

In atlonal Application No
PCT/EP 98/08228

		PC1/EP 98/08228
C.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 209 234 A (UNIROYAL LTD) 21 January 1987 see page 2, line 18 - page 3, line 24 see page 5, line 17 - line 20 see page 8, line 20 - page 9, line 5	1-4,9,10
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 9, 1 September 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 90017, J.M.BERAUD ET AL.: "What is fenarimol" XP002100865 see abstract & DEF. VEG., vol. 34, no. 201, 1980, pages 17-36,	1-4,9,10
Α	WO 97 39628 A (BASF AG; WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); AMMERMANN EBERHARD) 30 October 1997 see page 3, line 20 - page 6, line 18 see page 16, line 6 - line 30 see page 19, line 20 - page 20, line 12 see page 24, line 1 - line 10	1-10
A	WO 97 10716 A (BASF AG; BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); KOEHLE HARALD (DE) 27 March 1997 see page 3, line 29 - page 5, line 13 see page 32, line 20 - page 34, line 30 see page 38, line 26 - page 39, line 7 see page 44, line 1 - line 20	1-10
Α	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9 June 1993 cited in the application see page 1, line 1 - page 3, line 57 see page 50, line 29 - page 51, line 54	1-10
A	EP 0 256 503 A (MITSUBISHI CHEM IND) 24 February 1988 see page 3, paragraph 4 - page 7 see page 11, paragraph 1 see page 13, paragraph 5	1-10

Information on patent family members

In ational Application No
PCT/EP 98/08228

					101/21	1
	ent document in search report		Publication date		atent family member(s)	Publication date
DF :	2852121	Α	07-06-1979	FR	2414872 A	17-08-1979
-		••		FR	2435906 A	11-04-1980
				FR	2437165 A	25-04-1980
				FR	2437166 A	25-04-1980
				FR	2432840 A	07-03-1980
DE	3242646	Α	09-06-1983	AU	9016082 A	26-05-1983
				FR	2516350 A	20-05-1983
				GB	2110934 A	29-06-1983
EP	0209234	Α	21-01-1987	GB	2176106 A	17-12-1986
				AU	579735 B	08-12-1988
				AU	5838686 . A	11-12-1986
				BR	8602355 A	21-01-1987
	•			CA	1251726 A	28-03-1989
				EG	18068 A	30-12-1991
				GR	861437 A	03-10-1986
				JP	63051305 A	04-03-1988
				TR	23354 A	01-11-1989
				US	4897407 A	30-01-1990
				US	4767774 A	30-08-1988
WO.	9739628	A	30-10-1997	DE	19615977 A	23-10-1997
	3733020	•••	00 10 1337	ĀŪ	2767597 A	12-11-1997
				EP	0902620 A	24-03-1999
WO	9710716	Α	27-03-1997	AU	7212996 A	09-04-1997
	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •			CA	2230140 A	27-03-1997
				CN	1196657 A	21-10-1998
				CZ	9800881 A	12-08-1998
				EP	0859549 A	26-08-1998
				HU	9802728 A	01-02-1999
				PL	325972 A	17-08-1998
EP	0545099	Α	09-06-1993	AT	149487 T	15-03-1997
				AU	656243 B	27-01-1995
				AU	28 55492 A	27-05-1993
				CA	2081935 A	23-05-1993
				DE	59208113 D	10-04-1997
				DK	545099 T	24-03-1997
				ES	2098421 T	01-05-1997
				GR	3023336 T	29-08-1997
				HU	213622 B	28-08-1997
				IL	103614 A	24-09-1998
				JP	5221994 A	31-08-1993
				NZ	245194 A	27-02-1996
				PL	296677 A	18-10-1993
				SK	344892 A	08-03-1995
				US	5480897 A	02-01-1996
				US	5556988 A	17-09-1996
				US	5589493 A	31-12-1996
				US ZA	5330995 A 9208977 A	19-07-1994 19-05-1994
			24 00 1000			
	0256503	Α	24-02-1988	AT CA	82966 T 1293975 A	15-12-1992
EP				(.ν	1/4 (4/5 A	07-01-1992
EP						
EP				DE ES	3782883 A 2011602 T	14-01-1993 16-07-1994

Information on patent family members

in ational Application No
PCT/EP 98/08228

Patent document cited in search report EP 0256503 A US 4840959 A JP 1034962 A JP 1697965 C JP 3062708 B	Publication date 20-06-1989 06-02-1989 28-09-1992 26-09-1991
JP 1034962 A JP 1697965 C	06-02-1989 28-09-1992
•	

In: atlonales Aktenzeichen PCT/EP 98/08228

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 6 A01N43/40 //(A01N43/40,43:54) Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** cherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Kategorie³ DE 28 52 121 A (SIPCAM) 7. Juni 1979 1-4.9.10X siehe Ansprüche 1,2,5 siehe Seite 7, Absatz 1 - Seite 8, Absatz siehe Seite 8, Absatz 4 - Seite 9, Absatz siehe Seite 11, Absatz 1 siehe Seite 15, Absatz 4 - Seite 17, Absatz 2 siehe Seite 22, Absatz 2 1-4,9,10DE 32 42 646 A (ICI PLC) 9. Juni 1983 X siehe Seite 5, Absatz 1 siehe Seite 8, Absatz 2 siehe Seite 9, Zeile 16 siehe Seite 11, Zeile 1 - Zeile 6 siehe Seite 19, Absatz 1 siehe Seite 20, Absatz 2 Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsenspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussteltung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22. April 1999 06/05/1999 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschnft der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Lamers, W

In ationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/08228

	1017	EP 98/08228
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teil	ie Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 209 234 A (UNIROYAL LTD) 21. Januar 1987 siehe Seite 2, Zeile 18 - Seite 3, Zeile 24	1-4,9,10
	siehe Seite 5, Zeile 17 - Zeile 20 siehe Seite 8, Zeile 20 - Seite 9, Zeile 5	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 9, 1. September 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 90017, J.M.BERAUD ET AL.: "What is fenarimol" XP002100865 siehe Zusammenfassung	1-4,9,10
	& DEF. VEG., Bd. 34, Nr. 201, 1980, Seiten 17-36,	
A	WO 97 39628 A (BASF AG ;WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); AMMERMANN EBERHARD) 30. Oktober 1997 siehe Seite 3, Zeile 20 - Seite 6, Zeile 18	1-10
	siehe Seite 16, Zeile 6 - Zeile 30 siehe Seite 19, Zeile 20 - Seite 20, Zeile 12 siehe Seite 24, Zeile 1 - Zeile 10	
A	WO 97 10716 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); KOEHLE HARALD (DE) 27. März 1997 siehe Seite 3, Zeile 29 - Seite 5, Zeile 13 siehe Seite 32, Zeile 20 - Seite 34, Zeile 30	1-10
	siehe Seite 38, Zeile 26 - Seite 39, Zeile 7 siehe Seite 44, Zeile 1 - Zeile 20	
A	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9. Juni 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 57 siehe Seite 50, Zeile 29 - Seite 51, Zeile 54	1-10
A	EP 0 256 503 A (MITSUBISHI CHEM IND) 24. Februar 1988 siehe Seite 3, Absatz 4 - Seite 7 siehe Seite 11, Absatz 1 siehe Seite 13, Absatz 5	1-10

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In dionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/08228

	echerchenbericht rtes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung		glied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE	2852121	Α	07-06-1979	FR	2414872 A	17-08-1979
υĽ	LUJEILI	~	VI UU 1919	FR	2435906 A	11-04-1980
				FR	2437165 A	25-04-1980
						25-04-1980
				FR	2437166 A	
				FR	2432840 A	07-03-1980
DE	3242646	Α	09-06-1983	AU	9016082 A	26-05-1983
				FR	2516350 A	20-05-1983
				GB	2110934 A	29-06-1983
			01 01 1007		2176106 A	17-12-1986
Ł٢	0209234	A	21-01-1987	GB	2176106 A	
				AU	579735 B	08-12-1988
				AU	5838686 A	11-12-1986
				BR	8602355 A	21-01-1987
				CA	1251726 A	28-03-1989
				EG	18068 A	30-12-1991
				GR	861437 A	03-10-1986
				JP	63051305 A	04-03-1988
				TR	23354 A	01-11-1989
				ÜS	4897407 A	30-01-1990
				ÜS	4767774 A	30-08-1988
			20 10 1007		10615077 ^	23-10-1997
WO	9739628	Α	30-10-1997	DE	19615977 A	
				AU	2767597 A	12-11-1997
				EP	0902620 A	24-03-1999
WC	9710716	Α	27-03-1997	AU	7212996 A	09-04-1997
				CA	2230140 A	27-03-1997
				CN	1196657 A	21-10-1998
				CZ	9800881 A	12-08-1998
				EP	0859549 A	26-08-1998
				HU	9802728 A	01-02-1999
				PL	325972 A	17-08-1998
			00.06.1002		140497 T	15-03-1997
E	P 0545099	Α	09 - 06-1993	AT	149487 T	27-01-1995
				AU	656243 B	
				AU	2855492 A	27-05-1993
	•			CA	2081935 A	23-05-1993
				DE	59208113 D	10-04-1997
				DK	545099 T	24-03-1997
				ES	2098421 T	01-05-1997
				GR	3023336 T	29-08-1997
				HU	213622 B	28-08-1997
				IL	103614 A	24-09-1998
				JP	5221994 A	31-08-1993
				NZ	245194 A	27-02-1996
	•			PL	296677 A	18-10-1993
				SK	344892 A	08-03-1995
				US	5480897 A	02-01-1996
				US	5556988 A	17-09-1996
				US	5589493 A	31-12-1996
				US	5330995 A	19-07-1994
				ZA	9208977 A	19-07-1994
_						
	0 0056500	Α	24-02-1988	AT	82966 T	15-12-1992
Ε	P 0256503	• • •				
Ε	.P 0256503	•••		CA	1293975 A	07-01-1992
E	.P 0256503	••		CA DE ES	1293975 A 3782883 A 2011602 T	07-01-1992 14-01-1993 16-07-1994

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

In ationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/08228

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehör		en PCT/EP		98/08228	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mite Pa	glied(er) der tentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 0256503 A		US JP JP JP	4840959 A 1034962 A 1697965 C 3062708 B	20-06-1989 06-02-1989 28-09-1992 26-09-1991	
•					
•					
·					